

Tissu préimprégné par deux matrices thermodurcissables distinctes.

La présente invention concerne un tissu préimprégné pour la fabrication de structures composites sandwichs à hautes performances mécaniques et environnementales. L'invention trouve une application particulière dans le domaine de la conception et de la fabrication des structures composites d'aéronefs qui sont soumises à des efforts mécaniques importants et à des conditions environnementales critiques.

Les structures composites sandwichs ont été introduites dans l'industrie aéronautique en raison de leur légèreté ce qui permet de réduire la masse des structures par rapport à des réalisations en matériaux métalliques. De plus, ces structures composites présentent l'avantage d'éviter tout problème de corrosion.

L'introduction en particulier de composites constitués de tissus préimprégnés à base de fibres de carbone et de matrices thermodurcissables mis en œuvre par moulage dans un autoclave ou par sac à vide dans une étuve, a donné satisfaction, en particulier dans le domaine aéronautique (fuselage, empennage, dérive, capotage, pale, hélice, transmission, suspension...). En effet, les caractéristiques mécaniques (rigidité, résistance) obtenues avec ces matériaux composites en sollicitation statique et en fatigue se sont révélées au moins équivalentes et bien souvent supérieures à celles obtenues avec des matériaux métalliques (alliages légers, titane, aciers...) avec une économie de poids pouvant atteindre jusqu'à 30 % dans certains cas.

D'une façon générale, un tissu préimprégné est constitué d'une matrice thermodurcissable non polymérisée, imprégnant avec un taux massique d'imprégnation déterminé (en général de 25 à 50

5   %), un renfort. Les principaux tissus préimprégnés couramment utilisés dans l'industrie aéronautique sont constitués par des renforts textiles à base de fibres de verre, de carbone ou d'aramide, ainsi que par des résines époxyde, phénolique ou bismaléimide.

10   Ces tissus préimprégnés sont stockés à des températures avoisinant les moins dix huit degrés Celsius afin de ne pas initier la réaction de polymérisation exothermique de la matrice d'imprégnation. Ils sont découpés et déposés manuellement ou automatiquement à température ambiante.

15   L'opération de drapage de la structure composite consiste à juxtaposer différents plis de tissus préimprégnés suivant un séquençement et des orientations bien déterminés. Les renforts textiles des différents plis de tissus préimprégnés sont orientés préférentiellement suivant différentes directions (0°, +/- 45°, 90°...). Ces directions sont définies essentiellement en fonction de la nature des sollicitations mécaniques imposées à la structure composite (traction, flexion, cisaillement ou autres) ainsi que l'orientation de ces dernières.

20   Lorsque les différents plis de tissus préimprégnés sont drapés, une mise en œuvre par moulage dans un autoclave ou par moulage avec un sac à vide dans une étuve est réalisée afin d'obtenir la pièce composite finale.

25   Le procédé autoclave est utilisé pour fabriquer des pièces structurales de haute qualité ayant un taux volumique de fibres élevé, supérieur ou égal à 55 %, et un taux de porosité faible, inférieur à 3%. L'autoclave est un réservoir sous pression dans lequel les conditions de cuisson, polymérisation ou réticulation de la matrice thermodurcissable d'imprégnation, sont optimales en  
30   contrôlant le vide, la pression, la rampe de montée en température

et la température de cuisson. Le moulage à l'autoclave des tissus préimprégnés permet en particulier de mouler des pièces composites épaisses de formes complexes. Le procédé sac à vide convient plus particulièrement aux pièces composites de faible épaisseur et de grandes dimensions ne nécessitant pas un taux volumique de fibre élevé. Dans ce cas, la pièce composite est polymérisée dans une étuve, sous vide uniquement après un cycle de cuisson relativement court.

Une structure composite sandwich est composée de fines peaux, pourvues de plusieurs plis de tissus préimprégnés, positionnées de part et d'autre d'une âme, en un matériau à base de mousses ou conformé par exemple en nid d'abeille. Les contraintes de flexion, de traction et de compression sont supportées par les peaux tandis que les efforts de cisaillement sont supportés par l'âme. Ce type d'architecture permet en particulier de réduire de façon significative la masse de la pièce finale tout en conservant un niveau de performances mécaniques important. La rigidité ainsi que la résistance en flexion de ce type de construction sandwich sont particulièrement élevées.

Toutefois, un des modes de ruine mécanique prépondérant inhérent à ce concept structural est le décollement des peaux avec l'âme en mousse ou en nid d'abeille. L'adhérence des peaux avec l'âme est un facteur déterminant de l'intégrité mécanique structurale de la pièce. Dans le processus de dimensionnement d'une structure composite sandwich, un essai mécanique spécifique de pelage est notamment réalisé pour caractériser la qualité de l'interface et de l'adhérence entre les peaux et l'âme.

Parmi l'ensemble des tissus préimprégnés utilisés dans la construction de structures composites de type sandwichs, on distingue deux catégories distinctes.

En effet, l'art antérieur nous enseigne tout d'abord qu'un tissu préimprégné comporte une unique matrice d'imprégnation ayant des propriétés physico-chimiques et rhéologiques généralement isotropes disposée sur les faces supérieures et inférieures d'un renfort, cette matrice étant non auto-adhésive. Dans le cas particulier des structures composites sandwichs, il est nécessaire de rajouter un film d'adhésif entre chaque face de l'âme et chaque pli de tissu préimprégné en contact avec ces faces, afin d'obtenir une interface de bonne qualité. Ce film d'adhésif est en général onéreux, et nécessite une étape de mise en œuvre préalable ce qui augmente le temps de fabrication. Par ailleurs, de part sa forte masse surfacique qui peut varier pour des adhésifs de type époxyde de 300 à 450 g/m<sup>2</sup>, ce film de colle complémentaire alourdit parfois de façon importante (jusqu'à 30 %) la structure composite sandwich finale. Ces inconvénients d'augmentation de masse et de coût sont notamment prononcés pour des peaux de faibles épaisseurs, c'est à dire possédant moins d'une dizaine de plis de tissus préimprégnés.

Pour remédier à ce type de problème, des tissus préimprégnés comportant des matrices auto-adhésives, sur leurs faces supérieures et inférieures, ont été formulés et sont couramment utilisés pour la production de pièces composites sandwichs.

Toutefois, ceux-ci restent assez onéreux de part les constituants spécifiques introduits dans leur formulation pour obtenir le caractère auto-adhésif. Ces tissus préimprégnés auto-adhésifs sont surtout utilisés pour des peaux de faible épaisseur, constituées en général de moins d'une dizaine de plis de tissus préimprégnés.

L'auto-adhésivité résulte de l'adjonction d'un ou de plusieurs plastifiants qui se combinent avec les différents monomères et

durcisseurs du prépolymère thermodurcissable non réticulé de la matrice. Ils permettent à cette matrice d'avoir une viscosité et des propriétés rhéologiques favorisant l'accrochage du tissu préimprégné avec l'âme, lorsque la réaction de polymérisation débute.

Ces tissus préimprégnés constitués de matrice auto-adhésive intégrant de tels plastifiants permettent donc d'obtenir des structures composites sandwichs dépourvues de film d'adhésif à l'interface entre les peaux et l'âme, en mousse ou en nid d'abeille, réduisant ainsi leur masse.

Malheureusement, ces plastifiants en réduisant notamment la densité de réticulation du réseau tridimensionnel engendrent un abaissement de la température de transition vitreuse ainsi qu'une baisse des performances mécaniques en température de la structure composite. La température de transition vitreuse d'un composite constitue une donnée essentielle pour le dimensionnement de celui-ci vis à vis de son environnement. En effet, lorsque la température extérieure devient supérieure à la température de transition vitreuse de la matrice réticulée, alors la rigidité du composite s'effondre rapidement.

La présente invention a pour objet un tissu préimprégné permettant d'obtenir une structure composite organique sandwich de faible épaisseur présentant d'excellentes propriétés mécaniques en température et à l'interface entre les peaux et l'âme. Elle permet également de générer des gains de masse et de coût de production importants par rapport aux différentes solutions technologiques de l'art antérieur, dans la mesure où il n'est plus nécessaire d'interposer un film de colle spécifique entre le premier pli de tissu préimprégné et chaque face de l'âme en mousse ou en nid d'abeille.

Ces avantages sont particulièrement déterminants pour la conception et la fabrication de pièces composites d'aéronefs et notamment d'hélicoptères où les exigences importantes de légèreté, de résistance à l'environnement et à la température, ainsi  
5 que de performances mécaniques statique et de fatigue sont requises.

Selon l'invention, un tissu préimprégné, désigné « tissu principal préimprégné » par la suite par raison de commodité, est  
10 pourvu d'un renfort comportant une face inférieure imprégnée par une première matrice thermodurcissable et une face supérieure imprégnée par une deuxième matrice thermodurcissable. De plus, ce tissu principal préimprégné est remarquable en ce que les première et deuxième matrices thermodurcissables ont des propriétés physico-chimiques et rhéologiques différentes.

15 Ce tissu principal préimprégné est donc constitué de renforts, notamment des fibres de carbone, de verre ou d'aramide, imprégnés par deux matrices organiques thermodurcissables de type époxyde par exemple, ayant des propriétés physico-chimiques et rhéologiques différentes. Chaque matrice imprègne le renfort au  
20 travers de son épaisseur et est disposée sur l'une des faces de celui-ci. Les valeurs de température de début de gélification, de cinétique réactionnelle (vitesse de polymérisation, densité de pontages tridimensionnels...), de chaleur spécifique et d'enthalpie de polymérisation, de viscosité en fonction du temps et de la  
25 température différent notamment entre les deux matrices.

En outre, la première matrice organique thermodurcissable présente avantageusement un caractère auto-adhésif et la deuxième matrice un caractère non auto-adhésif.

Par ailleurs, il est particulièrement important que les faces  
30 supérieure et inférieure soient précisément identifiées afin qu'un

opérateur utilise correctement le tissu principal préimprégné. Dans ces conditions, au moins une des faces supérieure et inférieure comporte avantageusement un moyen de détrompage, ce dernier limitant par suite les risques d'erreur.

5 Ce moyen de détrompage consiste en un traceur, tel qu'un fil introduit dans la matrice thermodurcissable de la face supérieure ou inférieure, ou encore en un colorant. Dans le cas particulier de l'utilisation d'un colorant pour chacune des faces supérieure et inférieure, ce colorant comprend une première et une deuxième  
10 couleur respectivement pour les faces supérieure et inférieure.

Un second objet de l'invention réside dans une structure composite sandwich pourvue d'une âme en mousse ou en nid d'abeille agencée entre une peau supérieure et une peau inférieure. Cette structure composite sandwich est remarquable en  
15 ce qu'un premier pli de tissu principal préimprégné est agencé entre l'âme et la peau supérieure, et en ce qu'un deuxième pli de tissu principal préimprégné est agencé entre l'âme et la peau inférieure, la première matrice thermodurcissable auto-adhésive des premier et deuxième plis de tissus principaux préimprégnés  
20 étant en contact avec l'âme.

Dans cette configuration, la face inférieure auto-adhésive du premier et du deuxième pli de tissu principal préimprégné est disposée sur la surface de l'âme à couvrir permettant ainsi d'optimiser l'interface mécanique et physico-chimique entre les  
25 peaux et l'âme en s'affranchissant de tout film de colle lourd et onéreux. L'adhérence entre les peaux et l'âme, ainsi que la résistance au pelage, est élevée dans la mesure où le ménisque d'accrochage entre les cellules hexagonales du nid d'abeille, par exemple, et du pli de tissu principal préimprégné est amélioré par  
30 la présence d'un ou de plusieurs plastifiants.

Par ailleurs, la face supérieure non auto-adhésive du premier ou du deuxième pli de tissu principal préimprégné est en contact avec un tissu secondaire préimprégné non auto-adhésif faisant partie de la peau inférieure ou supérieure. Cela permet ainsi  
5 d'obtenir une bonne compatibilité chimique et des performances mécaniques en température élevées.

De plus, la deuxième matrice non auto-adhésive du premier et du deuxième pli de tissu principal préimprégnés est de façon avantageuse identique à celle des tissus secondaires  
10 préimprégnés non auto-adhésifs qui constituent les peaux de la structure sandwich.

Dans ces conditions, la température de transition vitreuse et les performances mécaniques en température de la structure composite sandwich ne sont plus altérées.

15 La structure composite sandwich ainsi constituée par l'interposition d'un pli de tissu principal préimprégné entre l'âme et les peaux possède d'excellentes propriétés mécaniques en température, notamment en flexion, en cisaillement, en traction et en compression, ainsi qu'une masse et des coûts de fabrication  
20 réduits.

Par ailleurs, le moyen de détrompage du tissu principal préimprégné permet à l'opérateur de s'assurer que c'est bien la première matrice thermodurcissable auto-adhésive des premier et deuxième plis de tissus principaux préimprégnés qui est en contact  
25 avec l'âme en mousse ou en nid d'abeille de la structure.

De plus, l'opérateur peut garantir l'absence totale d'erreur de fabrication à l'aide de moyens de contrôle.

Ainsi, un moyen de détection usuel autorise la détection et la localisation d'un traceur, agencé dans la première matrice



thermodurcissable, après cuisson de la structure composite sandwich.

Dans le même esprit, l'opérateur vérifie avantageusement la qualité d'adhérence des plis de tissus principaux préimprégnés sur l'âme en soumettant la structure à une dépression calibrée, les plis de tissus principaux préimprégnés ne devant alors pas se décoller s'ils sont correctement placés.

Quelle que soit la méthode utilisée, l'opérateur pourra ainsi démontrer que la fabrication de la structure composite sandwich a été correctement mise en œuvre.

D'autres particularités et avantages de la présente invention apparaîtront dans la description, qui suit avec un exemple de réalisation en référence aux figures qui représentent :

- la figure 1, une coupe d'un tissu préimprégné selon l'invention,
- la figure 2, un schéma du procédé de fabrication d'un tissu préimprégné selon l'invention,
- la figure 3, une vue isométrique d'un rouleau de tissu préimprégné selon l'invention, et
- la figure 4, une vue d'une structure composite sandwich selon l'invention.

La figure 1 présente une coupe d'un tissu principal préimprégné 1 selon l'invention permettant d'obtenir des structures composites sandwichs à hautes performances mécaniques et environnementales, à faibles coûts de production et de masses réduites.

Ce tissu principal préimprégné 1 comporte un renfort 2 à

base de fibres de verre, de carbone ou d'aramide par exemple. De plus, ce renfort 2 est muni d'une première 5 et d'une deuxième 6 matrices thermodurcissables, c'est à dire qui réticule sous l'action de la chaleur, ayant des propriétés physico-chimiques et rhéologiques différentes. Les valeurs de température de début de gélification, de cinétique réactionnelle (vitesse de polymérisation, densité de pontages tridimensionnels...), de chaleur spécifique et d'enthalpie de polymérisation, de viscosité en fonction du temps et de la température différent notamment entre les première 5 et deuxième 6 matrices thermodurcissables. Les matrices de type résines époxyde, phénolique, bismaléimide ou polyimide constituent par exemple les matrices couramment utilisées dans l'industrie aéronautique.

Plus précisément, la première matrice 5, agencée sur la face inférieure F' du renfort 2, présente avantageusement un caractère auto-adhésif grâce à l'introduction d'un ou plusieurs plastifiants. A contrario, la deuxième matrice 6, agencée sur la face supérieure F du renfort 2, est du type non auto-adhésif.

La figure 2 présente un schéma du procédé de fabrication d'un tissu principal préimprégné 1 selon l'invention.

Ce tissu principal préimprégné 1 est constitué d'une première 5 et d'une deuxième 6 matrices de formulations différentes. Sa fabrication peut être réalisée par l'intermédiaire du procédé dénommé « hotmelt » par l'homme du métier selon l'appellation anglaise.

La première matrice 5 auto-adhésive et la deuxième matrice 6 non auto-adhésive sont déposées séparément sous forme de film sur des rouleaux lamineurs 22.

Tout d'abord, ces première 5 et deuxième 6 matrices sont

- déroulées de part et d'autre du renfort 2 en étant respectivement agencées sur les faces inférieure F' et supérieure F de ce renfort 2. L'ensemble ainsi constitué est alors chauffé, par un organe 21, à une température inférieure à la température correspondant au début de la réticulation de l'une ou l'autre des matrices. Cette phase de chauffage a pour effet de faire baisser la viscosité des première 5 et deuxième 6 matrices sans provoquer le début de la réaction de polymérisation.

Ensuite, au travers de rouleaux de calandrage 20, les première 5 et deuxième 6 matrices, calibrées en épaisseur, pénètrent au cœur du renfort et imprègnent respectivement les faces inférieure F' et supérieure F du renfort 2. Différents réglages de température et d'épaisseur de calandrage peuvent être effectués afin de mettre en œuvre plusieurs types de matrices thermodurcissables (époxyde...). Les paramètres primordiaux à contrôler pour la fabrication du tissu principal préimprégné 1 sont le grammage, c'est à dire la masse par unité de surface, du renfort 2 et le taux massique d'imprégnation des première 5 et deuxième 6 matrices.

A l'issue de cette opération, un tissu séparateur 11 amovible est agencé sur la face supérieure F du tissu principal préimprégné 1 avant que ce dernier ne soit enroulé autour d'un rouleau A.

Le tissu séparateur 11 fait dans ce cas office de moyen de détrompage, la face supérieure F étant par suite clairement identifiée. Bien évidemment, on notera que le tissu séparateur peut être disposée sur la face inférieure F' en adaptant le dispositif.

La figure 3 présente une vue isométrique d'un rouleau A de tissu principal préimprégné 1 selon l'invention. Dans cette variante, le tissu principal préimprégné 1 est inséré entre un premier et un deuxième tissus séparateurs 11', 11'' amovibles en papier siliconé

et enroulé autour d'un axe pour former une bobine qui sera stockée en chambre froide afin de ne pas déclencher la cinétique réactionnelle de polymérisation des matrices.

Dans cette configuration, les premier et deuxième tissus  
5 séparateurs 11', 11'' sont de préférence différents de manière à représenter un moyen de détrompage permettant à un opérateur de clairement identifier la face inférieure imprégnée par la première matrice thermodurcissable présentant un caractère auto-adhésif et la face supérieure imprégnée par la deuxième matrice  
10 thermodurcissable présentant un caractère non auto-adhésif. Les premier et deuxième tissus séparateurs 11', 11'' ont alors, par exemple, des couleurs différentes ou présentent des symboles différents sur leur face apparente.

La figure 4 présente une structure composite sandwich S  
15 selon l'invention dont les caractéristiques mécaniques en température, notamment l'adhérence de peaux 4,4' avec l'âme 3, et les coûts de production sont optimisés par l'interposition d'un premier 1 et d'un deuxième 1' tissu principal préimprégné.

L'âme 3 de cette structure composite sandwich est constituée  
20 d'un élément conformé en nid d'abeille. Les peaux en matériaux composites supérieure 4 et inférieure 4' sont composées par le drapage de plusieurs tissus secondaires comportant une seule matrice d'imprégnation non auto-adhésive. Les renforts de ces  
25 tissus secondaires sont orientés préférentiellement suivant différentes directions (0°, +/- 45°, 90°...). Ces directions sont définies essentiellement en fonction de la nature des sollicitations mécaniques (traction, flexion, cisaillement...) imposées à la pièce composite et de l'orientation de ces dernières.

Les tissus principaux préimprégnés 1,1' constituent un demi  
30 produit à draper respectivement sur les faces supérieure 3' et

inférieure 3'' de l'âme 3. En effet, la première matrice thermodurcissable 5 de ces tissus principaux préimprégnés 1,1' est disposée contre l'âme 3. Lors du début de la réaction de polymérisation qui sera déclenchée dans un autoclave ou dans une  
5 étuve, la combinaison des composants de la matrice 5, à savoir un ou des plastifiants et des prépolymères thermodurcissables, va permettre d'obtenir une viscosité adéquate pour la formation de ménisques d'accrochage entre l'âme 3 et les tissus principaux préimprégnés 1,1'. L'adhérence entre les peaux 4,4' et l'âme 3 est  
10 ainsi optimisée sans film d'adhésif.

En outre, la deuxième matrice thermodurcissable 6 de ces tissus principaux préimprégnés 1,1' est respectivement en contact avec les tissus secondaires non auto-adhésifs constitutifs des peaux supérieure 4 et inférieure 4'. De façon avantageuse, la  
15 matrice d'imprégnation de ces tissus secondaires est identique à la deuxième matrice thermodurcissable 6.

Naturellement, la présente invention est sujette à de nombreuses variations quant à sa mise en œuvre. Bien qu'un mode de réalisations ait été décrit, on comprend bien qu'il n'est pas  
20 concevable d'identifier de manière exhaustive tous les modes possibles. Il est bien sûr envisageable de remplacer un moyen décrit par un moyen équivalent sans sortir du cadre de la présente invention.

## REVENDICATIONS

1. Tissu principal préimprégné (1,1') pourvu d'un renfort (2) comportant une face inférieure (F') imprégnée par une première matrice thermodurcissable (5) et une face supérieure (F) 5 imprégnée par une deuxième matrice thermodurcissable (6),
- caractérisé en ce que lesdites première (5) et deuxième (6) matrices thermodurcissables ont des propriétés physico-chimiques et rhéologiques différentes, ladite première matrice (5) thermodurcissable présentant un caractère auto-adhésif et ladite 10 deuxième matrice (6) thermodurcissable présentant un caractère non auto-adhésif.
2. Tissu principal préimprégné selon la revendication 1,
- caractérisé en ce qu'au moins une desdites faces supérieure (F) et inférieure (F') comporte un moyen de détrompage.
- 15 3. Tissu principal préimprégné selon la revendication 2,
- caractérisé en ce que ledit moyen de détrompage comporte un colorant.
4. Tissu principal préimprégné selon la revendication 2,
- caractérisé en ce que, ledit moyen de détrompage comporte un 20 tissu séparateur (11) agencé sur ladite face supérieure (F).
5. Tissu principal préimprégné selon la revendication 2,
- caractérisé en ce que, ledit moyen de détrompage comporte un tissu séparateur agencé sur ladite face inférieure (F').
6. Tissu principal préimprégné selon la revendication 2,
- 25 caractérisé en ce que ledit moyen de détrompage comporte un

premier (11') et un deuxième (11'') tissus séparateurs amovibles, différents l'un de l'autre, recouvrant respectivement lesdites faces supérieure (F) et inférieure (F')

5 7. Structure composite sandwich (S) pourvue d'une âme en mousse ou en nid d'abeille (3) agencée entre une peau supérieure (4) et une peau inférieure (4'),

caractérisée en ce qu'un premier pli d'un tissu principal préimprégné (1), selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, est agencé entre l'âme (3) et la peau supérieure (4) , et en ce  
10 qu'un deuxième pli de tissu principal préimprégné (1') est agencé entre l'âme (3) et la peau inférieure (4'), la première matrice (5) thermodurcissable auto-adhésive desdits premier (1) et deuxième (1') plis de tissus principaux préimprégnés étant en contact avec l'âme (3).

15 8. Structure composite sandwich selon la revendication 7,

caractérisée en ce que la deuxième matrice (6) non auto-adhésive du premier (1) et du deuxième (1') plis de tissus principaux préimprégnés est identique à celle des tissus secondaires non auto-adhésifs des peaux supérieure (4) et inférieure (4').

1/1

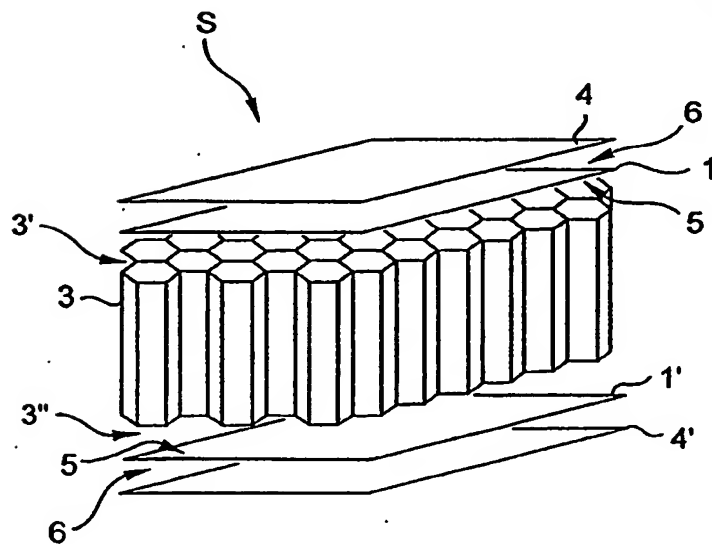
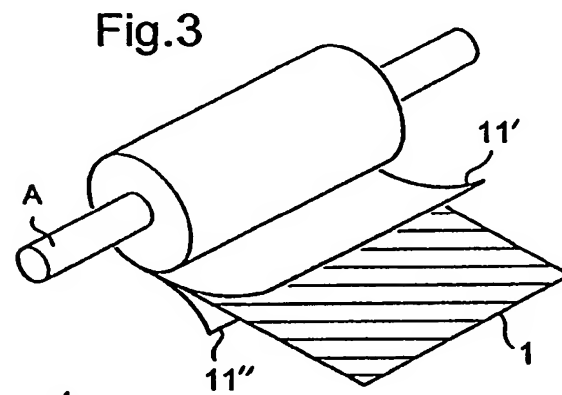
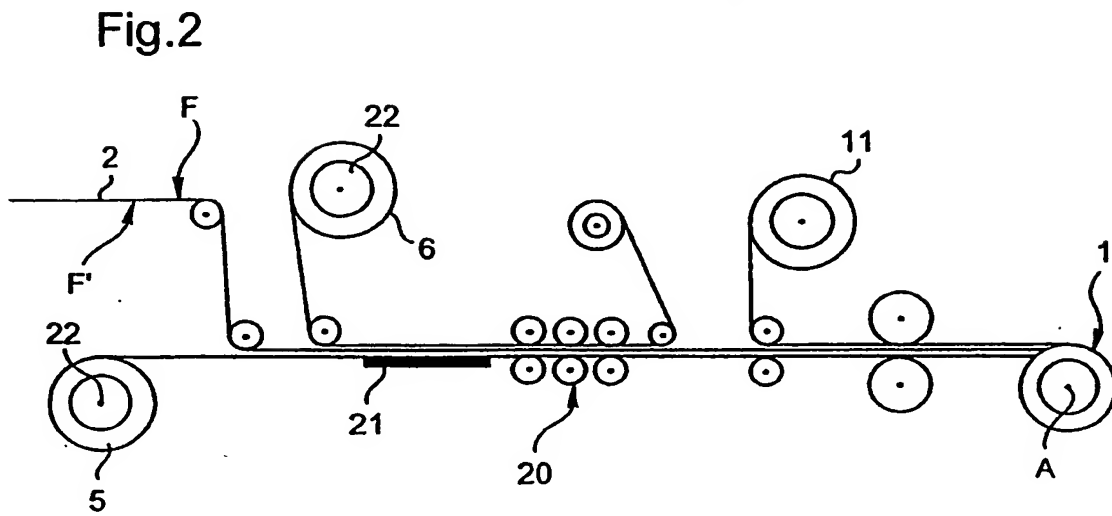
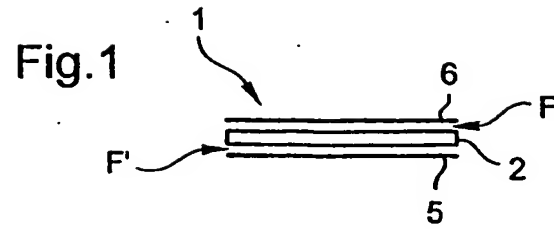


Fig.4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr Application No  
PC1, rnz 005/000361

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B29B15/12 B32B31/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B29B B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 769 742 A (HELBING CLARENCE H) 6 November 1956 (1956-11-06) column 2, line 32 - line 43 column 3, line 1 - line 3 column 3, line 36 - line 38 column 6, line 69 - line 71	1-6
X	US 5 508 096 A (VAN SKYHAWK NORMAN J) 16 April 1996 (1996-04-16) column 2, line 19 - line 22 column 3, line 19 - line 49 ----- -/-	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 July 2005

Date of mailing of the international search report

13/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Attalla, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No  
PCT/FR2005/000361

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199629 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 1996-282071 XP002333838 & JP 08 118381 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 14 May 1996 (1996-05-14) abstract	1-6
X	US 2002/079052 A1 (ZHOU LIGUI ET AL) 27 June 2002 (2002-06-27) paragraphs '0021!', '0023!', '0025!', '0027!'; figure 1	1-8
A	US 4 855 182 A (ONDREJAS ET AL) 8 August 1989 (1989-08-08) column 2, line 62 - line 63	2-6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 07, 31 July 1997 (1997-07-31) & JP 09 087400 A (HITACHI CHEM CO LTD), 31 March 1997 (1997-03-31) abstract	2,3
A	US 3 843 486 A (JOHANSSON K, SW ET AL) 22 October 1974 (1974-10-22) column 2, line 23 - column 4, line 2	1-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ation on patent family members

Intern:

Application No

PCT/TR2005/000361

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2769742	A	06-11-1956	NONE	
US 5508096	A	16-04-1996	US 5520999 A	28-05-1996
JP 8118381	A	14-05-1996	NONE	
US 2002079052	A1	27-06-2002	US 2001042593 A1	22-11-2001
			US 6440257 B1	27-08-2002
			AU 6150801 A	26-11-2001
			CA 2439361 A1	06-09-2002
			EP 1303570 A2	23-04-2003
			EP 1419207 A1	19-05-2004
			JP 2005506394 T	03-03-2005
			WO 0187583 A2	22-11-2001
			WO 02068555 A1	06-09-2002
US 4855182	A	08-08-1989	NONE	
JP 09087400	A	31-03-1997	NONE	
US 3843486	A	22-10-1974	DE 2152558 A1	26-04-1973
			GB 1411222 A	22-10-1975
			NL 7114555 A	25-04-1973

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No  
PCT/FR2005/000361

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 B29B15/12 B32B31/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 B29B B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2 769 742 A (HELBING CLARENCE H) 6 novembre 1956 (1956-11-06) colonne 2, ligne 32 - ligne 43 colonne 3, ligne 1 - ligne 3 colonne 3, ligne 36 - ligne 38 colonne 6, ligne 69 - ligne 71 -----	1-6
X	US 5 508 096 A (VAN SKYHAWK NORMAN J) 16 avril 1996 (1996-04-16) colonne 2, ligne 19 - ligne 22 colonne 3, ligne 19 - ligne 49 ----- -/--	1-6

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 juillet 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/07/2005

Norm et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Attalla, G

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demi      rnative No  
PC1/PK2005/000361

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199629 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 1996-282071 XP002333838 &amp; JP 08 118381 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 14 mai 1996 (1996-05-14) abrégé</p>	1-6
X	<p>US 2002/079052 A1 (ZHOU LIGUI ET AL) 27 juin 2002 (2002-06-27) alinéas '0021!, '0023!, '0025!, '0027!; figure 1</p>	1-8
A	<p>US 4 855 182 A (ONDREJAS ET AL) 8 août 1989 (1989-08-08) colonne 2, ligne 62 - ligne 63</p>	2-6
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 07, 31 juillet 1997 (1997-07-31) &amp; JP 09 087400 A (HITACHI CHEM CO LTD), 31 mars 1997 (1997-03-31) abrégé</p>	2,3
A	<p>US 3 843 486 A (JOHANSSON K, SW ET AL) 22 octobre 1974 (1974-10-22) colonne 2, ligne 23 - colonne 4, ligne 2</p>	1-8

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Deman — mationale No

PCT/FR2005/000361

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2769742	A	06-11-1956	AUCUN	
US 5508096	A	16-04-1996	US 5520999 A	28-05-1996
JP 8118381	A	14-05-1996	AUCUN	
US 2002079052	A1	27-06-2002	US 2001042593 A1	22-11-2001
			US 6440257 B1	27-08-2002
			AU 6150801 A	26-11-2001
			CA 2439361 A1	06-09-2002
			EP 1303570 A2	23-04-2003
			EP 1419207 A1	19-05-2004
			JP 2005506394 T	03-03-2005
			WO 0187583 A2	22-11-2001
			WO 02068555 A1	06-09-2002
US 4855182	A	08-08-1989	AUCUN	
JP 09087400	A	31-03-1997	AUCUN	
US 3843486	A	22-10-1974	DE 2152558 A1	26-04-1973
			GB 1411222 A	22-10-1975
			NL 7114555 A	25-04-1973